

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-038502

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

B01J 29/22
B01D 53/94

(21)Application number : 07-193192

(71)Applicant : SHINEI C II:KK

MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD

(22)Date of filing : 28.07.1995

(72)Inventor : MASUDA GOJI

SHINODA KIYOSHI

(54) CATALYST FOR REMOVING NOX AND METHOD FOR REMOVING NOX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To demonstrate the superior NOX purifying performance in the wide range covering from a low temperature up to a high temperature.

SOLUTION: A catalyst is composed of a honeycomb carrier coated with an inorganic material composed of powder, as a main component, mixed with mordenite, one kind of zeolite on which silver and palladium are carried. When silver and palladium are to be carried on, preferably they are carried on in the order of palladium and silver. In a removing process of a NOX dimethyl ether is added to exhaust gas, and the exhaust gas to which dimethyl ether is added is brought into contact with a catalyst at 100-400°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3446184

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-38502

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/22	Z A B		B 0 1 J 29/22	Z A B A
B 0 1 D 53/94			B 0 1 D 53/36	1 0 2 A
				1 0 2 H
				1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-193192	(71) 出願人	393005163 株式会社新エイシーイー 茨城県つくば市荻間2530番地
(22) 出願日	平成7年(1995)7月28日	(71) 出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
		(72) 発明者	増田剛司 茨城県つくば市荻間2530番地 株式会社新 エイシーイー内
		(72) 発明者	篠田 潔 埼玉県上尾市原市1419-1
		(74) 代理人	弁理士 白井 博樹 (外7名)

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物除去触媒および窒素酸化物除去方法

(57) 【要約】

【課題】低温（100℃前後）から高温（400℃前後）までの幅広い温度範囲で優れたNO_x浄化性能を発揮させる。

【解決手段】銀及びパラジウムを担持したゼオライトの一種であるモルデナイトを混合した粉末を主成分とする無機物をハニカム担体にコーティングしたことを特徴とし、好ましくは、銀及びパラジウムを担持する際、その順序をパラジウム、銀の順に担持させることを特徴とする。また、本発明の窒素酸化物除去方法は、ジメチルエーテルを排ガスに添加し、ジメチルエーテルを添加した排ガスを前記窒素酸化物除去触媒に100～400℃で接触させることを特徴とする。

(2)

特開平9-38502

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】銀及びパラジウムを担持したゼオライトの一種であるモルデナイトを混合した粉末を主成分とする無機物をハニカム担体にコーティングしたことを特徴とする窒素酸化物除去触媒。

【請求項2】銀及びパラジウムを担持する際、その順序をパラジウム、銀の順に担持させることを特徴とする請求項1記載の窒素酸化物除去触媒。

【請求項3】ジメチルエーテルを排ガスに添加し、ジメチルエーテルを添加した排ガスを請求項1または請求項2記載の窒素酸化物除去触媒に100～400℃で接触させることを特徴とする窒素酸化物除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内燃機関の排ガス中の窒素酸化物を除去するための触媒および方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、排ガス中の NO_x の除去は、一般のガソリンエンジンの場合には、その排ガスを三元触媒に導入することにより通常行われているが、ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジン等の場合には、排ガス中の酸素量が多いために三元触媒が使用できず、還元触媒あるいはそれら触媒と炭化水素等の還元剤を組み合わせて用いることにより、排ガス中の NO_x を浄化することが多々試みられている。この窒素酸化物除去触媒および窒素酸化物除去方法では、例えば、アルミナにメタノールを排ガスに添加し NO_x を浄化させるものがある（浜田他；アルミナ系触媒の NO 選択還元性能と実ディーゼル排ガスによる評価、「触媒」34（1992）364～367頁）。あるいは、アルミナに銀を担持した触媒に軽油を添加し NO_x を浄化させるものがある（小笠原他；ディーゼル用 De-NO_x コンバータの実用化、自動車技術会学術講演会前刷集217（1994-5））。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したアルミナ系触媒では比較的高い温度（300℃以上）で NO_x 活性を示し、低温から幅広い範囲で NO_x 活性が得られず、自動車用ディーゼルエンジンのような内燃機関では充分な NO_x 浄化が行えないという問題を有している。

【0004】本発明は上記問題を解決するものであって、低温（100℃前後）から高温（400℃前後）までの幅広い温度範囲で優れた NO_x 浄化性能を発揮させることができる窒素酸化物除去触媒および窒素酸化物除去方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】そのために本発明の窒素酸化物除去触媒は、銀及びパラジウムを担持したゼオラ

2

イトの一種であるモルデナイトを混合した粉末を主成分とする無機物をハニカム担体にコーティングしたことを特徴とし、好ましくは、銀及びパラジウムを担持する際、その順序をパラジウム、銀の順に担持させることを特徴とする。また、本発明の窒素酸化物除去方法は、ジメチルエーテルを排ガスに添加し、ジメチルエーテルを添加した排ガスを前記窒素酸化物除去触媒に100～400℃で接触させることを特徴とする。なお、モルデナイトに担持する銀の量は、金属換算で好ましくは0.1wt%～5wt%、パラジウムの量は、0.005wt%～1.0wt%がよい。

【0006】

【作用および発明の効果】モルデナイトが低温でジメチルエーテル等を吸着することは知られており、本発明においては、この吸着されたジメチルエーテルが排ガス中の NO_x と銀及びパラジウムに由来する活性点上で反応し、その結果として実ガスのような H_2O 存在下でも NO_x 浄化性能が発現し、低温から高温まで優れた NO_x 浄化性能を発揮させることができる。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例、比較例及び性能評価試験結果について説明する。

【0008】

【実施例1】硝酸パラジウム溶液を用いてPdが金属換算で0.01wt%になるように含浸担持したモルデナイト4.5gを乾燥後、空气中で焼成し、さらにこのPd/モルデナイト4.0gに硝酸銀溶液を用いてAgが3wt%になるように含浸担持し、乾燥後、焼成し、Pd/Ag/モルデナイト粉末を得た。この粉末3.0g、アルミナゾル22.5g及び水103.5gを磁性ボールミルに投入し、粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材（0.026L、200セル）に塗布量2g/個になるように塗布し乾燥後、500℃で2時間、空気雰囲気中で焼成し、触媒 NO_x 1を調整した。この触媒を排ガス中に配置し、排ガス中にジメチルエーテルを添加し、450～100℃まで連続降温させ、出口 NO_x 濃度を測定した。

【0009】

【実施例2】PdとAgの担持順序を入れ換える以外は、実施例1の触媒 NO_x 1と同様にして、触媒 NO_x 2を調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様に NO_x 濃度を測定した。

【0010】

【実施例3】PdとAgの担持を同時に行う以外は、実施例1の触媒 NO_x 1と同様にして、触媒 NO_x 3を調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様に NO_x 濃度を測定した。

【0011】

【実施例4】Pdの担持量を0.005wt%にする以外は、実施例1の触媒 NO_x 1と同様にして、触媒 NO_x 4を調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様に NO_x 濃度を

(3)

特開平9-38502

3

4

測定した。

【0012】〔実施例5〕Pdの担持量を0.1wt%にする以外は、実施例1の触媒NO.1と同様にして、触媒NO.5を調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様にNO_x濃度を測定した。

【0013】〔実施例6〕Pdの担持量を1wt%にする以外は、実施例1の触媒NO.1と同様にして、触媒NO.6を調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様にNO_x濃度を測定した。

【0014】〔実施例7〕Agの担持量を1wt%にする以外は、実施例1の触媒NO.1と同様にして、触媒NO.7を調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様にNO_x濃度を測定した。

【0015】〔実施例8〕Agの担持量を5wt%にする以外は、実施例1の触媒NO.1と同様にして、触媒NO.8を調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様にNO_x濃度を測定した。

【0016】〔比較例1〕Pdの担持行程を除く以外は、実施例1と同様にしてAgの担持量を3wt%となるように触媒Aを調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様にNO_x濃度を測定した。

【0017】〔比較例2〕Agの担持行程を除き、Pd担持量を3wt%になるように硝酸パラジウム溶液を調整する以外は、実施例1と同様にして触媒Bを調整した。なお、排ガス中にはジメチルエーテルを添加し、実施例1と同様にNO_x濃度を測定した。

【0018】〔比較例3〕ハニカム担体にコーティング

する粉末をアルミナに変える以外は、実施例1と同様にして触媒Cを調整した。なお、排ガス中にはメチルアルコールを添加し、実施例1と同様にNO_x濃度を測定した。

【0019】〔比較例4〕硝酸銀溶液を用いてAgが3wt%になるように含浸担持したアルミナ30g、アルミナゾル22.5g及び水103.5gを磁性ボールミルに投入し、紛砕してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材(0.026L、200セル)に塗布量2g/個になるように塗布し乾燥後、500℃で2時間、空気雰囲気中で焼成し、触媒Dを調整した。この触媒を排ガス中に配置し、排ガス中に軽油を添加し、450～1000℃まで連続降温させ、出口NO_x濃度を測定した。

【0020】上記各実施例及び比較例についてディーゼルエンジン排気ガスを用いて下記条件で性能評価試験を行った結果を表1および表2に示す。なお、表1および表2は排ガス温度がそれぞれ220℃、400℃での評価結果を示し、各実施例の触媒は、水蒸気存在下の低温から高温まで幅広い温度範囲で優れたNO_x浄化性能が得られている。また、銀及びパラジウムを担持する際、その順序をパラジウム、銀の順に担持(Pd前担持)させた触媒の方が効果が高いことが判った。

【0021】(性能評価条件)

ディーゼル実ガス

HC=2500ppm(C1換算)

NO=650ppm

O₂=15%

H₂O=10%

SV=33,000h⁻¹

【0022】

【表1】

(4)

特開平9-38502

5

6

排ガス温度=220℃での評価結果

触 媒	添加剤	転化率(%)		備 考
		NOx	HC	
1 Pd/Ag/nor.	ジメチル-78	13	22	実施例1 (Ag:3wt%,Pd:0.01wt% 前担持)
2 Ag/Pd/nor.	同 上	10	20	実施例2 (Ag:3wt%,Pd:0.01wt% 後担持)
3 Pd-Ag/nor.	同 上	3	7	実施例3 (Ag:3wt%,Pd:0.01wt% 同担持)
4 Pd/Ag/nor.	同 上	11	20	実施例4 (Ag:3wt%,Pd:0.005wt% 前担持)
5 Pd/Ag/nor.	同 上	15	29	実施例5 (Ag:3wt%,Pd:0.1wt% 前担持)
6 Pd/Ag/nor.	同 上	18	33	実施例6 (Ag:3wt%,Pd:1wt% 前担持)
7 Pd/Ag/nor.	同 上	10	21	実施例7 (Ag:1wt%,Pd:0.01wt% 前担持)
8 Pd/Ag/nor.	同 上	14	22	実施例8 (Ag:5wt%,Pd:0.01wt% 前担持)
A Ag/nor.	同 上	3	5	比較例1 (Ag:3wt%)
B Pd/nor.	同 上	5	55	比較例2 (Pd:3wt%)
C alumina	ナフタレン	0	2	比較例3
D Ag/alumina	軽 油	0	1	比較例4 (Ag:3wt%)

【0023】

* * 【表2】

排ガス温度=400℃での評価結果

触 媒	添加剤	転化率(%)		備 考
		NOx	HC	
1 Pd/Ag/nor.	ジメチル-78	12	96	実施例1 (Ag:3wt%,Pd:0.01wt% 前担持)
2 Ag/Pd/nor.	同 上	8	94	実施例2 (Ag:3wt%,Pd:0.01wt% 後担持)
3 Pd-Ag/nor.	同 上	9	83	実施例3 (Ag:3wt%,Pd:0.01wt% 同担持)
4 Pd/Ag/nor.	同 上	10	95	実施例4 (Ag:3wt%,Pd:0.005wt% 前担持)
5 Pd/Ag/nor.	同 上	14	97	実施例5 (Ag:3wt%,Pd:0.1wt% 前担持)
6 Pd/Ag/nor.	同 上	17	98	実施例6 (Ag:3wt%,Pd:1wt% 前担持)
7 Pd/Ag/nor.	同 上	10	95	実施例7 (Ag:1wt%,Pd:0.01wt% 前担持)
8 Pd/Ag/nor.	同 上	13	97	実施例8 (Ag:5wt%,Pd:0.01wt% 前担持)
A Ag/nor.	同 上	11	86	比較例1 (Ag:3wt%)
B Pd/nor.	同 上	8	100	比較例2 (Pd:3wt%)
C alumina	ナフタレン	22	48	比較例3
D Ag/alumina	軽 油	20	45	比較例4 (Ag:3wt%)